

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2.118.725**
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national **71.45333**
(A utiliser pour les paiements d'annuités
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'INPI)

①5 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②2 Date de dépôt 16 décembre 1971, à 16 h 45 mn.
Date de la décision de délivrance..... 3 juillet 1972.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 30 du 28-7-1972.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) **C 01 b 33/00//B 01 j 1/00.**

⑦1 Déposant : Société dite : UNION CARBIDE CORPORATION, résidant aux États-Unis
d'Amérique.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

⑤4 Procédé de dismutation de chlorosilanes.

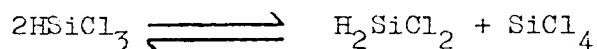
⑦2 Invention de :

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique le
17 décembre 1970, n. 99.087 et le 14 juin 1971, n. 152.587 au nom de Carl
James Litteral.*

La présente invention concerne la dismutation de chlorosilanes pour produire des composés de silicium plus réduits.

Plusieurs procédés ont déjà été décrits pour la dismutation de chlorosilanes en silanes plus réduits. Pour plusieurs
5 raisons, ces procédés présentent un certain nombre d'inconvénients. Par exemple, rares sont les procédés antérieurs qui permettent des vitesses satisfaisantes de dismutation. Certains requièrent des températures trop élevées. D'autres utilisent des catalyseurs coûteux de dismutation, tandis que d'autres encore requièrent
10 de fortes concentrations de catalyseur. Plusieurs nécessitent l'utilisation de substances acides ou basiques très corrosives, c'est-à-dire des substances corrosives vis-à-vis de l'équipement de réaction. Ces procédés antérieurs nécessitent tous, ou presque, une séparation longue et coûteuse du catalyseur du
15 mélange réactionnel. Ceci est un facteur de grande importance, de même que la vitesse de dismutation, pour déterminer la part qui échoit au traitement dans le prix de revient des silanes réduits.

La dismutation des chlorosilanes est un procédé connu.
20 Il s'agit d'une réaction en équilibre. Par exemple, dans la dismutation de trichlorosilane en dichlorosilane, le processus réactionnel correspond au schéma suivant :



La quantité finale de trichlorosilane qui est transformée en dichlorosilane et en tétrachlorure de silicium représente environ 10 à 15 moles % lorsque le mélange réactionnel en équilibre est abandonné jusqu'à ce qu'il se déséquilibre. Etant donné que le point d'ébullition du dichlorosilane est bien inférieur à celui du tétrachlorure de silicium et à celui
30 du trichlorosilane, la réaction peut être déplacée, continuellement, vers la droite, en favorisant une dismutation continue, par l'élimination périodique ou ininterrompue de dichlorosilane par distillation. Il apparaît donc que l'efficacité de la réaction de dismutation dépend de sa vitesse, qui détermine la
35 quantité des silanes plus réduits produite dans une période donnée

de temps, et de la fréquence à laquelle le mélange réactionnel doit être régénéré pour éliminer l'excès de tétrachlorure de silicium qui s'accumule dans ce mélange, pour éliminer le catalyseur usé et pour introduire du catalyseur frais.

5 L'invention concerne un procédé catalytique de dismutation d'une charge de monomères consistant en chlorosilanes pour produire un mélange en équilibre contenant des monomères plus réduits, c'est-à-dire davantage d'hydrogène lié au silicium, comparativement à la charge, procédé dans lequel l'élimination
10 du catalyseur n'est pas nécessaire et n'affecte pas le mélange réactionnel lorsqu'on l'effectue, dans lequel les produits de^{la} réaction en équilibre sont séparés de la charge de monomères et, le cas échéant, les uns des autres, dans une zone qui peut être distante de la zone dans laquelle l'équilibre cata-
15 lytique s'effectue, et dans lequel la réaction de dismutation peut être conduite comme un procédé continu en donnant le maximum de transformation de matière première par des opérations de recyclage.

L'invention concerne la dismutation de trichlorosilane,
20 de dichlorosilane et/ou de monochlorosilane, seuls ou en mélange, en contact avec une résine solide d'échange d'ions, de nature anionique. L'invention concerne plus particulièrement, et plus avantageusement, la dismutation de ces silanes par mise en contact avec une résine solide d'échange d'ions amino, et
25 séparation du ou des silanes réduits désirés résultants, du mélange en équilibre partiel ou total, ainsi produit.

Dans une forme particulièrement préférée de mise en oeuvre, l'invention implique le passage de trichlorosilane à travers un lit fixe de la résine solide d'échange d'ions amino,
30 avec récupération des produits dismutés, suivie de la séparation du dichlorosilane désirée ces produits.

Dans une autre forme particulièrement préférée, on fait passer le dichlorosilane à travers un lit fixe de la résine solide d'échange d'ions amino, on récupère les produits dis-
35 mutés, puis on sépare de ces produits le composé réduit désiré de cette dismutation.

Dans une autre forme particulièrement préférée de réalisation de l'invention, on fait passer le monochlorosilane à tra-

vers un lit fixe de la résine solide d'échange d'ions amino, puis on récupère les produits discutés, desquels on sépare ensuite le composé réduit désiré de cette dismutation.

Par extension des formes de réalisation décrites ci-dessus, on peut aussi séparer chacun des monomères de silicium plus oxydés de la réaction de dismutation, du chlorosilane monomère utilisé comme matière première, puis recycler ce chlorosilane monomère de départ dans le lit fixe. Dans cette forme de réalisation, on charge également dans le lit, le cas échéant, une quantité d'appoint de cette matière première. Il peut s'agir d'un procédé continu, résultant de la conduite continue de chacune de ces étapes.

Les résines d'échange d'ions amino qu'il convient d'utiliser dans la mise en oeuvre de l'invention sont des matières polymères qui sont insolubles dans le silane, le monochlorosilane, le dichlorosilane, le trichlorosilane et le tétrachlorure de silicium.

Cette insolubilité peut être obtenue, dans le cas de résines thermoplastiques linéaires d'échange ionique, par l'utilisation d'une résine de poids moléculaire suffisamment élevé, à savoir supérieur à environ 10 000, de manière que les polymères aient l'insolubilité désirée. L'insolubilité peut être obtenue en utilisant une résine réticulée d'échange ionique, telle qu'une résine qui est également infusible. Toutefois, aux fins de l'invention, le degré de réticulation doit être seulement suffisant pour satisfaire aux conditions requises d'insolubilité.

La fonction amino de la résine est de préférence un groupe amino tertiaire ou ammonium quaternaire attaché par un atome de carbone à la structure de la résine. De préférence, excepté les atomes d'azote ou les ions halogénure de la fonction amino, la résine peut être composée, en totalité, de carbone et d'hydrogène. Toutefois, cette limitation n'exclut pas la présence d'impuretés dans la résine, impuretés qui contiennent d'autres atomes tels que de l'oxygène, du phosphore, du fer, du bore, etc. Au cours de la réaction, on suppose que ces impuretés sont largement éliminées par lixiviation de la résine, par passage du chlorosilane monomère à travers la résine, en produisant ainsi

COPY

une résine exempte de ces impuretés, ou bien la résine retient ces impuretés sans contaminer la charge ou les produits réactionnels.

- Les résines d'échange ionique particulièrement préférées
- 5 comprennent les résines obtenues par copolymérisation d'hydrocarbures à insaturation monooléfinique (halogénés ou non halogénés) ou d'une hétéro-amine à insaturation monooléfinique ou d'un hydrocarbure ou une hétéroamine à insaturation polyoléfinique. Des exemples de ces composés à insaturation monooléfinique com-
- 10 prennent le styrène, le 4-chlorostyrène, le 3-chlorostyrène, le vinyltoluène, le 4-chlorométhylstyrène, le vinylnaphtalène, la vinylpyridine, la 2-méthyl-5-vinylpyridine, la 2,3-diméthyl-5-vinylpyridine, la 2-méthyl-3-éthyl-5-vinylpyridine, la 2-méthyl-5-vinylquinoléine, la 4-méthyl-4-vinylquinoléine, la
- 15 1-méthyl- ou la 3-méthyl-5-vinylisoquinoléine, etc.

Les composés à insaturation polyoléfinique peuvent être choisis, par exemple, parmi les suivants : 1,4-divinylbenzène, divinylpyridine, divinyltoluènes, divinylnaphtalènes, tri-

vinylbenzène, trivinylnaphtalènes, et les polyvinylanthracènes.

- 20 Ces copolymères sont bien connus et plusieurs d'entre eux sont des produits du commerce portant des groupes amino. On peut les transformer en résines réticulées avec des catalyseurs classiques d'addition de radicaux libres, tels que des peroxydes. Si les monomères utilisés contiennent des groupes amino tertiaires,
- 25 comme c'est le cas des composés de pyridinyle mentionnés ci-dessus, il n'est pas nécessaire de traiter le copolymère pour introduire la fonction amino. Toutefois, si le copolymère contient des radicaux chloro (et s'il est exempt d'amine), l'amine peut être formée par réaction du copolymère avec, par exemple,
- 30 l'ammoniac, des alkyl- et/ou aryl-amines primaires et secondaires, pour former l'amine par condensation, le sous-produit étant HCl. Dans la pratique préférée de l'invention, l'amine formée de cette manière est le produit de réaction d'une amine secondaire, telle qu'une dialkylamine, une diarylamine et/ou
- 35 une alkylarylamine, et de la résine chlorée.

Une quaternisation de la résine contenant une amine tertiaire peut être effectuée par réaction avec un hydrocarbure

halogéné tel qu'un halogénure d'alkyle ou d'aryle pour former l'halogénure d'amine quaternaire correspondant.

- Les résines d'échange de l'anion amine sont généralement disponibles sous deux formes. L'une de ces formes est la résine du type gélifié qui représente les échangeurs de type normal. L'autre forme est la résine d'échange anionique du type macroréticulaire. Cette dernière forme a, au sein des particules, une plus grande porosité pour le passage des molécules. Les résines du type gélifié ont la structure d'un gel affaissé, tandis que les résines macroréticulaires ont une structure poreuse non gélifiée, qui n'est pas affaissée. Ces formes de résine ont été décrites en détail dans la littérature (voir par exemple "JACS", volume 84, 20 Janvier 1962, pages 305 et 306 ; "I & EC Product Research and Development", volume 1, N° 2, Juin 1962, pages 140-144; "Polymer Letters" (1964), volume 2, pages 587-591 ; brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 037 052 ; et brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 367 889. Ce dernier brevet traite en particulier de procédés de production d'une résine macroréticulaire d'échange d'ions amino tertiaires (voir en particulier l'exemple 4 de ce brevet).

- La résine "Amberlyst A-21" est un exemple de résine macroréticulaire d'échange d'ions amine tertiaire du commerce ; cette résine est produite par la firme Rohm and Haas Company, Philadelphie, Pennsylvanie. Elle a les propriétés physiques suivantes :

Aspect	Perles sphériques dures, de couleur jaune-brun clair, saturées d'eau
5 Forme ionique	base libre
Pouvoir d'absorption de l'humidité, %	45 à 53
Capacité d'échange :	
Capacité en poids, milliéquivalents/g de résine sèche	4,7 à 5,0
10 Capacité en volume, milliéquivalents/ml	1,5 à 1,7
Poids spécifique, g/cm ³	0,608 - 0,672
Grosseur efficace, mm	0,40 à 0,55
Coefficient d'uniformité	2,0 maximum
15 Fines, déterminées par analyse granulométrique par voie humide sur un tamis de 0,297 mm d'ouverture de maille, %	1,0 maximum
Expansion hydraulique, 0,07 g/mn/dm ³ , 30°C, %, sous la forme base libre	120 maximum
20 Teneur en perles entières, %	100
Porosité, %	35 à 45
Diamètre moyen des pores, Å	700 à 1200
Surface spécifique, m ² /g	20 à 30
Pourcentage de matières solides	47 à 55
25 Gonflement, % de l'état sec à l'état saturé de solvant	
Hexane	20
Toluène	25
Ether diéthylique	22
30 Acétone	22
Ethanol absolu	30
Eau	25
On obtient ces résultats en utilisant la résine sous la forme base libre, préalablement mise en condition en vue d'un gonflement irréversible, par un traitement de rinçage avec un acide et une base caustique, à deux sites alternés. Ce gonflement peut atteindre 10 à 15 %.	
35 La résine "Amberlyst A-26" est un exemple de résine macroréticulaire d'échange d'ions amine quaternaire du commerce ;	
40 cette résine est produite par la firme Rohm and Haas Company,	

71 45333

7

2118725

Philadelphie, Pennsylvanie. Elle a les propriétés physiques suivantes :

Aspect

Perles sphériques
dures, jaune-brun clair,
saturées d'eau

5

Groupe fonctionnel

Ammonium quaternaire

Forme ionique

Chlorure

Capacité d'absorption d'humidité, %

61-65

Capacité d'échange ionique :

10

Capacité en poids, milliéquivalents/g

4,1-4,4

Capacité en poids, milliéquivalents/
ml

0,95-1,1

Poids spécifique, g/cm³

0,62 à 0,69

Grosueur efficace, mm

0,45 à 0,55

15 Coefficient d'uniformité

1,8 maximum

Teneur en perles entières, %

100

Diamètre moyen des pores, Å

400 à 700

Surface spécifique, m²/g

25-30

La résine "Amberlite IRA-400" est un exemple de résine
d'échange d'ions ammonium quaternaire du type gélifié du com-
merce, produite par la firme Rohm and Haas Company, Philadelphie,
Pennsylvanie. Elle a les propriétés physiques suivantes :

Aspect

Perles sphériques
dures, de couleur
jaune-brun foncé,
saturées d'eau

25

Forme ionique

Chlorhydrate d'amine
quaternaire

Capacité d'absorption d'humidité, %

42-48

30 Capacité d'échange :

Capacité en poids, milli-
équivalents/g de résine sèche

3,8

Capacité en volume, milli-
équivalents/ml

1,4

35 Poids spécifique, g/cm³

0,61-0,72

Grosueur efficace, mm

0,33-0,45

Coefficient d'uniformité

1,75 (maximum)

Lines, déterminées par analyse granulomé-
trique par voie humide sur un tamis

40 de 0,297 mm d'ouverture de maille, %

<2,0 (maximum)

Teneur en perles entières, %

100

COPY

Diamètre moyen des pores, Å

Néant

Gonflement, par passage de la forme
chlorure à la forme hydroxyde, %

18-22

Les résines mentionnées ci-dessus sont basées sur des
5 copolymères de styrène et ^{de}/divinylbenzène qui sont chlorométhylés
sur le noyau de styrène, puis soumis à une amination pour produire
la fonction désirée d'échange d'amine. Une alkylation ultérieure,
comme décrit ci-dessus, peut être utilisée pour produire les
dérivés d'ammonium quaternaire, correspondants.

10 Dans la pratique la plus avantageuse de la présente
invention, les groupes amine tertiaire ou ammonium quaternaire
sont des groupes dialkylamino, ou alkylphényle ou diphényle
ou dicycloalkyle ou alkylcycloalkyle, ou des dérivés davantage
alkylés de ces groupes, jusqu'au dérivé quaternaire, chaque
15 groupe alkyle contenant 1 à environ 18 atomes de carbone et
le groupe cycloalkyle contenant environ 4 à environ 8 atomes de
carbone. Les groupes fonctionnels amino tertiaire ou ammonium
quaternaire auxquels on attribue la plus grande préférence com-
prennent ceux qui sont les groupes alkylamino ou alkylammonium,
20 dans lesquels chaque groupe alkyle contient 1 à environ 8 atomes
de carbone.

Les résines décrites ci-dessus se présentent sous la
forme de particules et, sous cette forme, on peut les utiliser
pour dismuter les chlorosilanes monomères constituant la charge,
25 sous la forme d'une masse en suspension des particules dans les
monomères, ou par passage de ces monomères à l'état liquide ou à
l'état de vapeur à travers un lit desdites particules.

Le procédé de dismutation peut être mis en oeuvre à
des températures s'abaissant à environ 0°C et s'élevant à environ
30 350°C, les températures préférées de travail étant typiquement
des températures d'environ 20 à environ 200°C.

Le procédé de l'invention, tel qu'il a été caractérisé
ci-dessus, peut être mis en oeuvre comme procédé en phase liquide
ou procédé en phase vapeur. Dans la pratique usuelle de l'invention,
35 lorsque le procédé est mis en oeuvre en phase vapeur, la
vitesse de dismutation est accélérée à un degré sensible, pou-
vant atteindre et dépasser un facteur 10. Il est surprenant de
constater que l'équilibre maximal que l'on peut obtenir dans ces

réactions de dismutation est atteint plus rapidement dans une réaction de dismutation en phase vapeur, comparativement à une réaction en phase liquide. Par conséquent, pour l'application industrielle de ce procédé, on préfère vraisemblablement une
5 réaction en phase vapeur.

Le procédé peut être mis en oeuvre à une pression inférieure, égale ou supérieure à la pression atmosphérique. La pression joue un rôle pratique dans l'utilisation de ce procédé comme mécanisme de réglage de l'état de la charge et des
10 produits de dismutation pendant la conduite de la réaction. Toutefois, ce n'est pas un facteur déterminant en ce qui concerne l'aptitude à la mise en oeuvre de ce procédé. Par exemple, si l'on désire mettre en oeuvre le procédé à 60°C et en phase liquide plutôt qu'en phase vapeur ou en phase gazeuse, on doit
15 prendre certains facteurs en considération. Par exemple, à 60°C, le silane, le monochlorosilane, le trichlorosilane, le dichlorosilane et le tétrachlorure de silicium sont vaporisés à la pression atmosphérique et, par conséquent, une pression doit être appliquée pour maintenir un procédé en phase liquide dans
20 lequel ces matières sont présentes. Toutefois, l'expression "procédé en phase liquide" ne signifie pas que tous les produits de la réaction de dismutation et la charge de monomères sont en phase liquide. Il suffit, pour une réaction en phase liquide, qu'au moins l'un de ces produits soit liquide dans les condi-
25 tions opératoires.

Un autre élément du procédé est la "durée de contact" ou plutôt la "durée de séjour" entre la résine et la charge de chlorosilanes monomères. Pour chaque température utilisée, il y a une période indépendante de temps pendant laquelle
30 cette charge de monomères doit être en contact avec la résine d'échange anionique pour atteindre l'équilibre final. Le pourcentage molaire du produit dismuté désiré ou préféré dépend de la température de traitement, des températures élevées donnant généralement de plus grands pourcentages molaires de ce produit,
35 et il dépend également de la durée de contact. Toutefois, si l'on désire obtenir une dismutation partielle et, par conséquent, rester au-dessous de l'équilibre de cette dismutation, on préfère alors une plus courte durée de contact.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortent des dessins annexés sur lesquels les figures 1, 2 et 3 schématisent des procédés continus de dismutation de chlorosilanes. Les figures 1 et 2 concernent la dismutation de tri-
5 chlorosilane en vue de former, comme produit préféré, le dichlorosilane, tandis que la figure 3 concerne la dismutation du dichlorosilane en vue de former un composé plus réduit tel que le silane.

Sur la figure 1, du trichlorosilane est chargé dans un
10 réservoir 1 par la conduite 12 pour remplir la cuve 1 et pour fournir suffisamment de trichlorosilane pour le remplissage de la conduite 2, de la colonne 3 de réaction (qui contient un lit fixe de résine 4 d'échange d'ions amine tertiaire, maintenu en position par une ou plusieurs plaques poreuses non représen-
15 tées), de la conduite 5 de sortie du courant de produit (contenant du trichlorosilane, du dichlorosilane et du tétrachlorure de silicium), de la conduite 8 (contenant un mélange de trichlorosilane et de tétrachlorure de silicium, séparé du courant sortant de produit par distillation dans la colonne 6 de distilla-
20 tion) et de la conduite 10 de recyclage du trichlorosilane (contenant le trichlorosilane séparé par distillation du mélange de tétrachlorure de silicium et de trichlorosilane de la conduite 8, dans la colonne 9 de distillation). Lorsque les différentes conduites représentées sur la figure 1 ont été remplies, on
25 ajoute périodiquement du trichlorosilane, soit par portions introduites périodiquement, soit en continu, par la conduite 12 dans la cuve 1, en quantités suffisantes pour faire l'appoint du trichlorosilane dismuté en dichlorosilane et tétrachlorure de silicium. La colonne 3 de réaction et les colonnes de distilla-
30 tion peuvent être chauffées extérieurement par des chemises chauffantes qui les entourent, et/ou par des dispositifs chauffants internes, et/ou les températures dans chaque colonne peuvent être réglées par chauffage de chacune des conduites faisant arriver les matières à chaque colonne, afin que les matières contenues
35 dans chaque colonne soient portées à la température désirée.

La figure 2 ne diffère que par un seul point de la figure 1. Sur la figure 2, la colonne 13 de réaction utilise

l'écoulement par gravité du trichlorosilane par la conduite 2 dans le lit 14 de résine d'échange ionique. Le produit dismuté est ensuite déchargé par le bras ascendant ou branche de la colonne 13 dans la conduite 5.

- 5 En ce qui concerne les deux figures 1 et 2, le dichlorosilane distillé est retiré de la colonne 6 de distillation par la conduite 7 et récupéré, tandis que le tétrachlorure de silicium est récupéré comme résidu de la colonne 9 de distillation, par la conduite 11. En ce qui concerne la figure 3,
- 10 du dichlorosilane est chargé dans le réservoir 21 par la conduite 32 pour remplir la cuve 21 et fournir suffisamment de dichlorosilane pour remplir la conduite 20, la colonne 33 de réaction (qui contient un lit fixe de résine 34 d'échange anionique maintenu en position par une ou plusieurs plaques poreuses
- 15 non représentées), la conduite 25 de sortie du produit (contenant du silane, du dichlorosilane, du monochlorosilane, du trichlorosilane et du tétrachlorure de silicium), la conduite 28 (contenant un mélange de dichlorosilane, de trichlorosilane et de tétrachlorure de silicium séparé du courant sortant de produit par
- 20 distillation dans la colonne 26 de distillation) et la conduite 30 de recyclage du dichlorosilane (contenant le dichlorosilane séparé par distillation du mélange, contenu dans la conduite 28, de dichlorosilane, trichlorosilane et tétrachlorure de silicium dans la colonne 29 de distillation). Une fois que les diverses
- 25 conduites représentées sur la figure 3 ont été remplies, on ajoute périodiquement du dichlorosilane, soit par portions périodiques, soit par introduction continue, par la conduite 32 dans la cuve 21, en quantités faisant l'appoint du dichlorosilane dismuté en silane, trichlorosilane, monochlorosilane
- 30 et tétrachlorure de silicium. La colonne 33 de réaction et les colonnes 26 et 29 de distillation peuvent être chauffées extérieurement par des chemises chauffantes qui les entourent et/ou par des dispositifs internes de chauffage, et/ou les températures dans chaque colonne peuvent être réglées par chauffage
- 35 de chacune des conduites faisant arriver les matières à chaque colonne, de manière à porter à la température désirée les matières contenues dans chaque colonne. La colonne 26 de distillation est maintenue à une température suffisante pour n'éliminer

que le silane par distillation (au-dessous d'environ -10°C) et par conséquent, elle est à une température qui est de préférence inférieure au point d'ébullition du monochlorosilane, du dichlorosilane, du trichlorosilane et du tétrachlorure de silicium. Le monochlorosilane formé dans la colonne 33 de réaction et chargé dans la colonne 26 de distillation par la conduite 25, peut aussi être séparé par distillation avec le silane passant dans la conduite 27. Toutefois, dans ce cas, un récipient séparé de distillation (non représenté), disposé entre la colonne 26 et l'épurateur 35, est probablement désirable pour séparer le silane du monochlorosilane. Ce dernier peut être dismuté de la même façon pour produire davantage de silane, ainsi que du dichlorosilane et du trichlorosilane. L'épurateur 35 est un épurateur à eau dans lequel les impuretés contenues dans le silane sont hydrolysées et séparées du silane. Le silane est relativement insoluble dans l'eau, et par épuration à l'eau, on peut produire du silane pur qui est déchargé par la conduite 36, puis recueilli dans un piège froid, au-dessous de son point d'ébullition. Toutefois, si la température de la colonne 26 de distillation est maintenue au-dessous du point d'ébullition du monochlorosilane (au-dessous de -10°C), le monochlorosilane contenu dans la conduite 25 est éliminé de la colonne 26 de distillation par la conduite 28 en mélange avec du dichlorosilane, du trichlorosilane et du tétrachlorure de silicium. Ensuite, ce mélange est chargé dans la colonne 29 de distillation fonctionnant de manière à isoler le monochlorosilane comme produit séparé et distinct à la partie supérieure de la colonne, le dichlorosilane sortant à un niveau plus bas de la colonne et le trichlorosilane et le tétrachlorure de silicium constituant la fraction inférieure de la colonne, comme indiqué sur la figure 3.

L'invention est illustrée par les exemples suivants, donnés à titre non limitatif.

Exemple 1

On construit en acier inoxydable du type 316 un réacteur conçu pour la redistribution en courant continu à des températures supérieures au point normal d'ébullition de la charge de trichlorosilane. Ce réacteur consiste en un réservoir de charge

de 500 cm³ sous pression manométrique d'azote de 1,8 bar, relié à la base d'un réacteur en acier, à chemise d'eau, de 22 cm³ de volume intérieur (1 cm sur 20 cm de longueur) contenant 12 g de résine "Amberlyst A-21". La couche de résine a été
5 préalablement séchée à 1-2 % en poids d'eau, sur la base du poids de la résine, par passage de toluène bouillant à travers la résine, avec élimination du mélange azéotropique de toluène et d'eau. L'écoulement dans le réacteur est commandé par une
10 scupape à pointeau, disposée au-dessus du lit de résine, et le courant sortant de produit de réaction est prélevé immédiatement en vue de l'analyse par chromatographie en phases gazeuse et liquide. Un condenseur contenant de la neige carbonique et de l'acétone retient tout le dichlorosilane volatilisé.

La conduite continue de ce réacteur avec une charge
15 de trichlorosilane de pureté égale à 99,9 % en poids, à un débit de 1,3 à 1,8 ml/mn, une température du lit de résine de 58 à 60°C, une pression manométrique d'azote de 1,82 bar et une durée de séjour (ou de contact) de 5 à 8 minutes, donne un produit contenant
20 75 à 85 % en poids de trichlorosilane, 6 à 9 % en poids de dichlorosilane, 9 à 15 % en poids de tétrachlorure de silicium et 0,01 à 0,4 % en poids de monochlorosilane. Après une période initiale de 3 à 4 heures, la composition du produit brut est essentiellement constante pendant 85 heures de marche et pour 750 volumes de lit, sans signe d'altération
25 du comportement à la fin de l'opération.

Exemple 2

Un réacteur en verre à l'échelle du laboratoire, analogue en tous points à celui de l'exemple 1, est utilisé pour déterminer l'effet exercé par les différentes températures du lit sur la
30 réaction de redistribution, pour une durée donnée de séjour (contact). Dans des expériences effectuées avec 4 temps différents de séjour, on constate que le pourcentage de dichlorosilane dans le produit augmente avec la température du lit de résine. Les résultats sont donnés sur le tableau suivant :

71 45333

2118725

Numéro de l'ex- périence	Durée de séjour	Tempé- rature du lit	Composition, % en poids			
			Trichloro- silane	Dichloro- silane	Tétrachlo- rue de si- licium	
5	1	10 mn	1°C	98,9	0,5	0,6
		10 mn	20°C	93,1	2,8	4,1
		10 mn	31°C	87,1	5,0	7,9
	2	20 mn	1°C	98,0	0,7	1,2
		20 mn	20°C	90,4	4,1	5,5
		20 mn	31°C	83,7	6,8	9,6
	3	30 mn	1°C	96,1	1,7	2,1
		30 mn	20°C	87,7	5,1	7,1
		30 mn	31°C	80,3	7,8	11,5
4	60 mn	20°C	83,7	6,3	9,8	

15 Exemple 3

On utilise un réacteur en verre à l'échelle du labo-
ratoire pour la redistribution en courant continu aux pressions
ambiantes. Il consiste en un réservoir de charge en acier inoxy-
dable de 500 cm³ sous pression manométrique d'azote de 1,82 bar,
immédiatement suivi d'un filtre en acier inoxydable de 5 microns
et d'une soupape à pointeau commandant l'écoulement, après quoi
la charge est à la pression ambiante. On fait ensuite monter
le monomère de la charge dans un tube en verre à chemise d'eau,
d'un centimètre de diamètre intérieur sur 22 cm de longueur,
garni avec 12 g de résine "Amberlyst A-26", séchée comme dans
l'exemple 1. Un échantillon du courant sortant de produit
réactionnel est prélevé immédiatement pour l'analyse par
chromatographie en phases gazeuse et liquide. Un condenseur à
neige carbonique et acétone retient tous les monomères de bas
point d'ébullition qui sont volatilisés.

La conduite continue de ce réacteur en verre avec une
charge de trichlorosilane de pureté égale à 99,9 % en poids, à
un débit de 1,0-1,2 ml/mn sous pression ambiante à 20°C, et avec
une durée de séjour de 10 mn, donne un produit contenant 95,0 %

en poids de trichlorosilane, 1,7 % en poids de dichlorosilane et 3,3 % en poids de tétrachlorure de silicium. La composition brute est essentiellement constante pendant 4 à 6 heures.

Exemple 4

- 5 On garnit un réacteur de verre à l'échelle du laboratoire, analogue en tout point à celui de l'exemple 3, avec 12 g de "Amberlite IRA -400" séchée comme dans l'exemple 1. La conduite continue de ce réacteur avec une charge de trichlorosilane d'une pureté de 99,9 % en poids, à un débit de 1,0 ml/mn, sous pression
10 ambiante à 25°C et avec une durée de séjour de 10 minutes, donne un produit de 38,5 % en poids de trichlorosilane, 0,2 % en poids de dichlorosilane et 0,5 % en poids de tétrachlorure de silicium, ainsi que de petites quantités de monomères de plus haut point d'ébullition.

15 Exemple 5

- On garnit un réacteur en verre à l'échelle du laboratoire, analogue en tous points à celui de l'exemple 3, avec 12 g d'une résine d'échange d'ions benzyldibutylamino. Il s'agit d'une résine styrène-divinylbenzène d'échange d'ions amino
20 tertiaires, à pores macroscopiques, de structure identique à celle de la résine du type A-21 mentionnée ci-dessus, mais à fonctionnalité dibutylamino au lieu d'une fonctionnalité diméthylamino.

- La conduite continue de ce réacteur avec une charge
25 de trichlorosilane de pureté égale à 99,9 % en poids, à un débit de 1,0 ml/mn, sous pression ambiante, et avec une durée de contact de 11 minutes, donne un produit contenant 94,4 % en poids de trichlorosilane, 2,1 % en poids de dichlorosilane et 4,2 % en poids de tétrachlorure de silicium.

30 Exemple 6

- On fait bouillir sous pression atmosphérique du trichlorosilane liquide de pureté égale à 99,9 % en poids, on fait passer les vapeurs à travers un appareil de pré-chauffage à serpentín de verre et à chemise d'eau de refroidissement, et,
35 finalement, à travers un tube de verre de 15 cm de longueur et 1 cm de diamètre intérieur, équipé d'une chemise d'eau et contenant 7 g de résine "Amberlyst A-21", séchée comme dans l'exem-

ple 1. Les vapeurs du produit sortant sont condensées par un piège à neige carbonique et acétone et un échantillon en est prélevé immédiatement pour l'analyse par chromatographie en phases gazeuse et liquide.

- 5 La durée de contact de la vapeur est calculée par pesée du poids, en grammes, du produit condensé, par unité de temps, et conversion en volume de vapeur. On fait varier/débit de vapeur en modifiant la vitesse d'ébullition et on fait varier la température du lit en modifiant les températures de l'appareil de préchauffage et de la chemise du réacteur.

La conduite continue de ce réacteur sous pression ambiante, avec différentes durées de séjour (contact) et des températures du lit de 40 à 150°C, donne les résultats reproduits sur le tableau suivant :

15	Numéro de l'expérience	Durée de séjour	Température du lit	Composition brute, moles %		
				Trichlorosilane	Dichlorosilane	Tétrachlorure de silicium
	1	0,63 s	40°C	87,8	5,4	6,8
20	2	0,24 s	60°C	88,6	5,3	6,1
	3	0,25 s	80°C	85,2	6,7	8,1
	4	0,26 s	125°C	82,6	7,5	9,9
	5	0,31 s	150°C	86,9	8,7	4,4

Exemple 7

- 25 Dans un appareil en verre analogue en tous points à celui de l'exemple 6, on fait bouillir un mélange de 26 moles % de tétrachlorure de silicium et de 74 moles % de trichlorosilane, et on ajoute aux vapeurs environ 50 % en volume d'hydrogène gazeux. On soumet ensuite ce mélange de chlorosilanes et d'hydrogène à un préchauffage, on le fait passer à travers le lit de résine, on le condense et on l'analyse comme dans l'exemple 6.

- 35 Dans des conditions expérimentales comprenant une durée de contact de 3 à 5 secondes, une température de 75 à 80°C et la pression ambiante, la redistribution du trichlorosilane n'est pas notablement affectée par la présence d'hydrogène et de tétrachlorure de silicium, comme l'indique le tableau suivant :

	Numéro de l'expérience	Durée de contact de la vapeur	Température du lit	Composition de la charge	Composition du produit
5	1	5 s	75°C	50 volumes % d'hydrogène 50 volumes % de chlorosilanes:	50 volumes % d'hydrogène 50 volumes % de chlorosilanes:
10				89,3 moles % de HSiCl_3 10,6 moles % de SiCl_4	75,4 moles % de HSiCl_3 17,6 moles % de SiCl_4 7,0 moles % de H_2SiCl_2
15	2	3 s	81°C	50 volumes % de H_2 50 volumes % de chlorosilanes:	50 volumes % de H_2 50 volumes % de chlorosilanes:
20				81,9 moles % de HSiCl_3 18,1 moles % de SiCl_4	71,4 moles % de HSiCl_3 23,9 moles % de SiCl_4 4,7 moles % de H_2SiCl_2

25 Exemple 8

On fait monter du dichlorosilane gazeux d'une pureté de 97 % en poids, sous pression ambiante, à travers un réacteur en acier à chemise d'eau, ayant des dimensions intérieures de 1 x 22 cm, et que l'on a préalablement chargé de 12 g de résine "Amberlyst A-21", séchée comme dans l'exemple 1. On prélève immédiatement les vapeurs sortant du réacteur au moyen d'une seringue en verre, en vue de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

La conduite continue de ce réacteur avec du dichlorosilane d'une pureté de 97 % en poids, à un débit de la charge de 125 à 1200 cm^3/mn , sous pression atmosphérique, à 60°C et avec une durée de contact de la vapeur de 0,2 à 2 secondes, donne un mélange de silane et de chlorosilanes dans le produit gazeux brut. Les résultats sont donnés sur le tableau suivant :

71 45333

18

2118725 I

Numéro de l'expérience	Durée de séjour	Température du lit	Composition brute, moles %					
			HCl	SiH ₄	H ₂ SiCl ₃	H ₂ SiCl ₂	HSiCl ₃	SiCl ₄
1	0,24 s	60°C	4,8	10,5	25,7	39,5	19,5	--
2	0,73 s	60°C	5,7	20,6	15,3	30,3	27,9	0,1
3	1,3 s	60°C	8,3	26,1	13,3	27,9	23,7	0,2
4	2,1 s	60°C	6,1	23,4	14,6	28,8	26,8	0,4

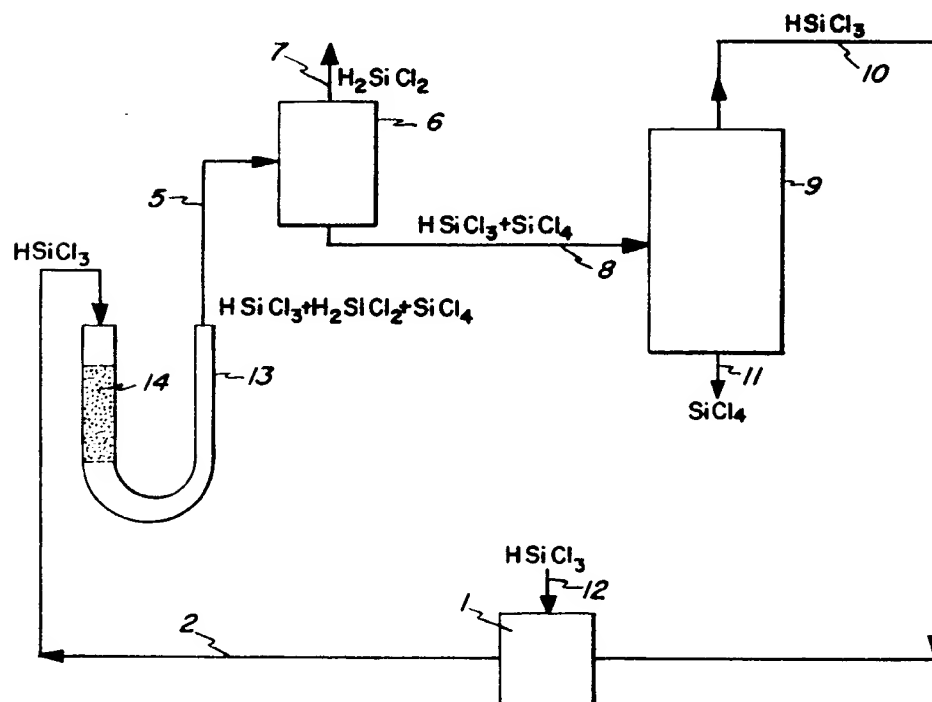
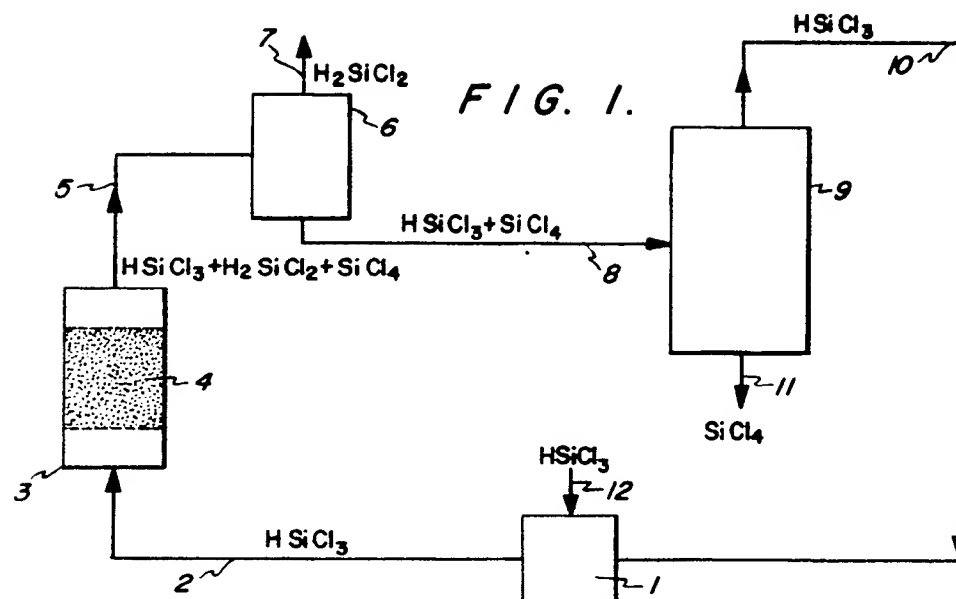
Les procédés décrits dans le présent mémoire peuvent être combinés en un procédé continu complexe pour la production de silane, de monochlorosilane et de dichlorosilane en utilisant le trichlorosilane comme charge initiale. Ainsi, le procédé des figures 1 ou 2 peut être utilisé pour produire le dichlorosilane et le procédé de la figure 3 peut être utilisé pour produire du silane et du monochlorosilane à partir de dichlorosilane. Si le produit désiré est le silane, on peut dismuter du monochlorosilane dans une résine d'échange anionique, comme décrit ci-dessus, pour produire davantage de silane, et les trichlorosilane et dichlorosilane obtenus comme sous-produits peuvent être recyclés dans les colonnes respectives d'échange ionique dans lesquelles ils constituent des charges. On peut ainsi favoriser la production de l'un quelconque des silanes obtenus comme produits finals.

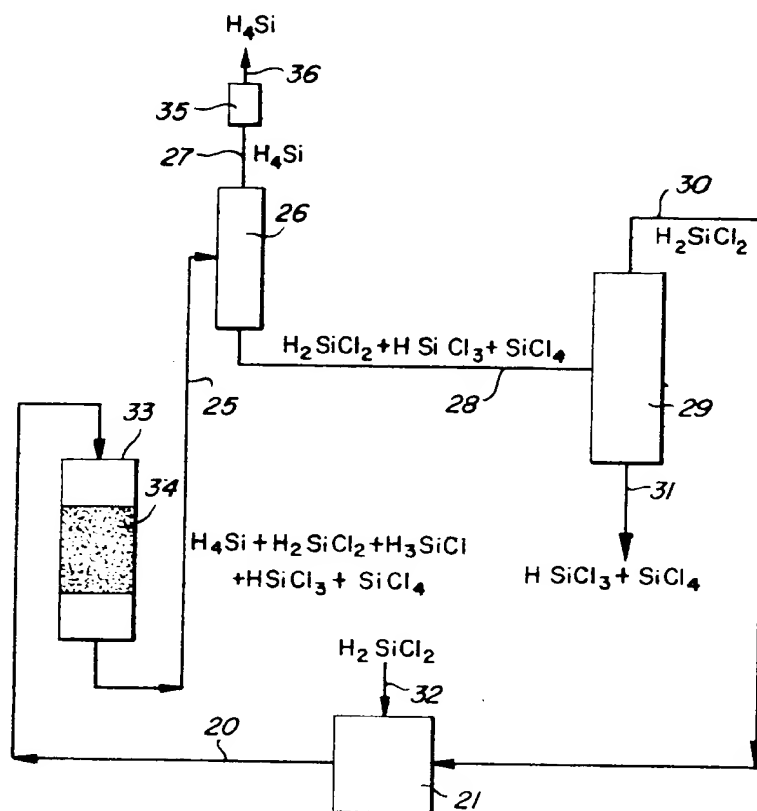
REVENDEICATIONS

1. Procédé de dismutation de chlorosilanes, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire entrer un chlorosilane en contact avec une résine d'échange ionique à laquelle sont liés des groupes amino tertiaires ou ammonium quaternaire.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que la température de la réaction est comprise entre 0 et 300°C.
3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que la résine d'échange ionique est sous la forme d'un lit fixe.
4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé par le fait que le chlorosilane est le trichlorosilane et les produits déchargés du lit consistent en un mélange de dichlorosilane, tétrachlorure de silicium et trichlorosilane, le dichlorosilane et le tétrachlorure de silicium étant séparés du mélange et le trichlorosilane étant recyclé dans le lit fixe.
5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé par le fait que du trichlorosilane d'appoint est prévu avec le trichlorosilane recyclé dans le lit fixe, de manière à produire une dismutation continue dudit trichlorosilane.
6. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé par le fait que le chlorosilane est le dichlorosilane et les produits déchargés du lit consistent ^{en} un mélange de silane, monochlorosilane, dichlorosilane et trichlorosilane, le dichlorosilane étant ensuite isolé et recyclé dans le lit fixe.
7. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé par le fait que la réaction de dismutation est conduite à une pression supérieure, inférieure ou égale à la pression atmosphérique.
8. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que la résine d'échange ionique est une résine macroréticulaire.
9. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé par le fait que, la réaction étant conduite à la pression atmosphérique, la résine d'échange ionique contient des groupes amino tertiaires qui sont des groupes diméthylamino liés à du carbone de ladite résine.

10. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé par le fait que du silane est séparé du mélange.

11. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé par le fait que le chlorosilane est le monochlorosilane.





F I G. 3.